

5 **MATERIAU A PROPRIETE D'AMORTISSEMENT ACOUSTIQUE ET DE COLLAGE**

10 La présente invention concerne un matériau amortissant qui est destiné à être intercalé entre deux éléments pour réaliser l'atténuation acoustique des bruits générés par les vibrations se propageant d'un élément à l'autre.

 Ce type de matériau est par exemple utilisé en tant que profilé du type joint sur des vitrages de véhicule, en particulier automobile, en vue d'améliorer le confort acoustique. L'utilisation du matériau sera plus particulièrement décrite
15 pour des vitrages de véhicules mais elle n'est en aucun cas limitative et l'application peut être à tous éléments entre lesquels est intercalé un matériau amortissant tels que des parois vitrées avec des cloisons de bâtiments.

 Le brevet DE 198 06 122 décrit un profilé à propriété d'amortissement acoustique agencé sur la périphérie d'un vitrage. Le profilé réalise en premier lieu
20 la fixation de la vitre du véhicule à la carrosserie et joue par ailleurs un rôle amortissant. Le profilé est creux et rempli d'un matériau pâteux qui a pour fonction d'amortir les vibrations, le corps du profilé étant réalisé en un matériau de collage qui devient élastique après réticulation.

 Toutefois, cette dernière solution présente comme inconvénient de ne pas
25 assurer une raideur suffisante au profilé pour garantir la performance acoustique souhaitée.

 En effet, d'une part, le profilé décrit qui est un cordon coextrudé est destiné à être écrasé entre le vitrage et la carrosserie mais cette méthode d'application par écrasement liée aux matériaux constitutifs du profilé ne garantit pas la forme
30 dimensionnelle finale voulue.

 D'autre part, le matériau pâteux interne au corps du profilé reste mou et son confinement après écrasement du cordon coextrudé contre l'élément de carrosserie n'est pas garanti, car le corps du profilé constitué du matériau de collage est également pâteux avant réticulation ce qui engendre le risque de voir

lors du dépôt du cordon le matériau pâteux interne se répandre au-delà du corps du profilé.

Un autre inconvénient est de devoir associer, et même envelopper le matériau amortissant par un matériau de collage car le matériau amortissant ne présente aucune propriétés de collage.

Enfin, il est toujours souhaitable d'améliorer les coûts et la rapidité de fabrication sur une chaîne de production d'un produit, tel que des véhicules automobiles, que ce soit par la réduction en quantité des matériaux à utiliser, par exemple pour la fixation par collage de vitrages à la carrosserie du véhicule, et par la simplicité de mise en œuvre dans les tâches d'association des éléments constituant le véhicule, tout en fournissant une qualité supplémentaire au produit, telle qu'une autre fonctionnalité que peut par exemple comprendre le matériau de collage, en particulier une propriété d'amortissement acoustique.

Par conséquent, l'invention a pour but de fournir un matériau à propriété d'amortissement acoustique qui constitue également si besoin un matériau de collage destiné à solidariser entre eux les deux éléments entre lesquels le matériau est intercalé pour jouer son rôle d'amortissement acoustique.

Ainsi, l'invention a trait à un matériau amortissant présentant un unique constituant, ayant un facteur de perte $\tan \delta$ au moins égal à 0,25 et présentant deux températures de transition vitreuse dont au moins une température est sensiblement proche de la température d'utilisation du matériau.

On rappelle que de manière connue, le facteur de perte du matériau est défini par le rapport du pouvoir de dissipation du matériau sur la rigidité E' du matériau.

On entend par matériau présentant un unique constituant à deux températures de transition vitreuse, un matériau élaboré avec certes une pluralité de composants comme nous le verrons par la suite, mais formant au final un unique polymère présentant deux températures de transition vitreuse, et non pas un matériau résultant d'un mélange physique de deux polymères thermoplastiques (non réactionnels) ayant chacun une seule température de transition vitreuse.

Selon une caractéristique, il présente une rigidité E' inférieure ou égale à 2000 MPa pour une fréquence comprise entre 50 et 500 Hz, de préférence inférieure à 1000 MPa à une température comprise entre -60°C et -10°C .

Avantageusement, il présente une température de transition vitreuse entre -60°C et -10°C et une température de transition vitreuse entre -10°C et $+40^{\circ}\text{C}$.

Selon une autre caractéristique, il présente à une température comprise entre $+30^{\circ}\text{C}$ et $+100^{\circ}\text{C}$ une rigidité E' comprise entre 1 et 200 MPa pour une
5 fréquence comprise entre 50 et 500 Hz.

Le matériau répondant aux caractéristiques ci-dessus comporte

a) au moins un composant choisi parmi :

- des polyuréthanes mono ou bi composant basés sur des polyether polyol de type polypropylène glycol, polyéthylène oxyde (PEO) ou poly THF, ou basées sur du polybutadiène polyol, ou encore basés sur du polycaprolactonepolyol,
10
- des polyuréthanes avec des terminaisons méthoxy ou éthoxy silane, par exemple du SPUR polymer SP XT 53 et SP XT 55 commercialisés par la société Hanse Chemie,
- 15 - des polyethers polyols type polypropyleneoxide modifiés silane (SMP);

b) et au moins un composant choisi parmi :

PVC plastifié, polyesterpolyol amorphe, polyesterpolyol avec des terminaisons méthoxy ou éthoxy silane, prépolymère polyuréthane monocomposant, polyuréthane bi-composant.
20

De préférence, le matériau comporte un mélange d'au moins deux prépolymères, chacun à base de polyetherpolyol et/ou de polyesterpolyol, et avec des terminaisons isocyanates ou méthoxy ou éthoxy silane.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le matériau ayant deux
25 températures de transition vitreuse présente le mélange suivant, le pourcentage de NCO étant compris entre 0,5 et 2% :

- au moins un polyetherpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 25 et 35, une température de transition T_g inférieure à -50°C , de masse moléculaire comprise entre 3500 et 4500;
- 30 - au moins un polyetherpolyol de fonctionnalité comprise entre 2,3 et 4, présentant un indice iOH compris entre 25 et 800, une température de transition T_g inférieure à -50°C ;
- au moins un polyesterpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant

un indice iOH compris entre 20 et 40, une température de transition Tg comprise entre -40 et -20°C;

- au moins un polyesterpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 30 et 90, une température de transition Tg comprise entre 0 et 30°C et un point de ramollissement compris entre 50 et 70°C;

- au moins un isocyanate de fonctionnalité comprise entre 2,1 et 2,7 de type diphénylméthanediiisocyanate (MDI) et un pourcentage de NCO compris entre 11 et 33%;

- au moins un catalyseur;

- éventuellement une charge de type tamis moléculaire;

- éventuellement une charge de type craie, kaolin, talc, alumine, noir de carbone, ou graphite.

Selon un premier exemple du mode de réalisation préférentiel de l'invention, le matériau comporte, le % NCO étant entre 1,8 et 2,2% :

- entre 180 et 220 g d'un polyetherpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 25 et 35, une température de transition Tg inférieure à -50°C, de masse moléculaire comprise entre 3500 et 4500,
- entre 75 et 115 g d'un isocyanate de type MDI ,de % NCO égal à 11,9%,
- entre 5 et 30 g de noir de carbone;
- entre 0,5 et 3 g de catalyseur
- entre 10 et 30 g de silice pyrogénée
- entre 135 et 180g d'un polyester polyol A, liquide et amorphe d'indice iOH compris entre 27 et 34, de masse moléculaire égale à 3500, de fonctionnalité égale à deux et de température de transition Tg égale à -30°C;
- entre 35 et 85g d'un polyester polyol B liquide et amorphe d'indice iOH compris entre 27 et 34, de masse moléculaire égale à 3500, de fonctionnalité égale à deux, et de température de transition Tg égale respectivement à +20°C;
- entre 55 et 110 g d'un isocyanate de type MDI ,de % NCO égal à 11,9%,

- entre 20 et 80 g de tamis moléculaire.

Selon un second exemple du mode de réalisation préférentiel de l'invention, le matériau comporte, le % NCO étant entre 1,5 et 1,8% :

- entre 70 et 130 g d'un polyetherpolyol de fonctionnalité égale à deux, 5 présentant d'indice iOH compris entre 25 et 35, une température de transition Tg inférieure à -50°C, de masse moléculaire comprise entre 3500 et 4500,
- entre 70 et 130g d'un polyetherpolyol de fonctionnalité comprise entre 2,3 et 4, présentant un indice iOH compris entre 25 et 800, une température de transition Tg inférieure à -50°C,
- 10 - entre 80 et 110 g d'un isocyanate de type MDI, de % NCO égal à 11,9%,
- entre 5 et 30 g de noir de carbone,
- entre 0,5 et 3 g de catalyseur ,
- entre 10 et 30 g de silice pyrogénée
- entre 250 et 350 g d' un copolyester polyol d'indice iOH compris entre 27 15 et 34, de masse moléculaire égale à 3500 et de nombre acide maximum égal à deux , de fonctionnalité égale à deux et de Tg égale à -30°C,
- entre 100 et 140 g d'un isocyanate de type MDI, de % NCO égal à 11,9%.
- entre 20 et 60 g de tamis moléculaire.

L'invention concerne aussi l'utilisation du matériau amortissant en tant 20 qu'au moins un matériau constitutif d'un profilé. Avantageusement, le profilé présente également des propriétés d'amortissement acoustique et est caractérisé en ce qu'il présente une raideur linéique équivalent K'_{eq} au moins égale à 25 MPa et un facteur de perte équivalent $\tan\delta_{eq}$ au moins égal à 0,25.

On rappelle que la raideur est une grandeur qui relie les déformations du 25 profilé aux efforts qui lui sont appliqués. La raideur est définie par la rigidité des matériaux constituant le profilé et par la géométrie du profilé, la rigidité étant une grandeur caractéristique du matériau qui est fonction essentiellement du module d'Young E' .

De manière connue, la raideur linéique équivalente K^*_{eq} est un nombre 30 complexe s'écrivant $K^*_{eq} = K'_{eq} + j K''_{eq}$ avec la partie réelle K'_{eq} , qu'on peut nommer raideur linéique réelle équivalente, et la partie imaginaire K''_{eq} qui correspond au pouvoir de dissipation, c'est-à-dire à la transformation de l'énergie de déformation du profilé en énergie calorifique dans l'ensemble du profilé.

Par ailleurs, le facteur de perte équivalent $\tan\delta_{eq}$ est défini par la relation :

$$\tan\delta_{eq} = \frac{K''}{K'}$$

Pour connaître la raideur linéique réelle équivalente K'_{eq} , le pouvoir de dissipation K''_{eq} et le facteur de perte équivalent $\tan\delta_{eq}$ d'un profilé constitué d'un ou plusieurs matériaux, les grandeurs K'_{eq} et K''_{eq} sont estimées à l'aide d'un viscoanalyseur, et le facteur de perte équivalent $\tan\delta_{eq}$ est calculé en faisant le rapport K''_{eq} / K'_{eq} .

En variante, le matériau peut être utilisé sous forme d'une couche possédant un pouvoir adhésif permanent, revêtus sur ses deux faces opposées destinées au collage de films de protection. A cette fin, le matériau est modifié chimiquement par une réaction entre les isocyanates terminaux des pré-polymères et des monol.

L'association du matériau de l'invention avec au moins un élément se fait selon une technique d'extrusion, d'encapsulation, de transfert à partir d'un moulage, ou de moulage par injection.

Dans son utilisation, le matériau est destiné à être intercalé entre deux éléments du type verre-métal, métal-métal, verre-verre, métal-plastique, verre-plastique, ou plastique-plastique.

Il sera avantageusement utilisé également en tant que matériau de collage avec au moins l'un des éléments. De sorte qu'il est par exemple intercalé entre un substrat verrier et un élément métallique de façon à être utilisé pour fixer le substrat à l'élément métallique, par exemple pour fixer un vitrage à la carrosserie d'un véhicule automobile.

Rien n'empêche que selon le mode de fabrication, sur des lignes discontinues de production par exemple, de produits incorporant des éléments devant être munis du matériau amortissant, un matériau supplémentaire de solidarisation assure le collage du matériau amortissant et de l'élément auquel il est destiné à être associé. Le matériau supplémentaire de solidarisation peut d'ailleurs être un matériau amortissant de l'invention.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la suite de la description en regard des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente une vue en coupe partielle de deux éléments associés au moyen d'un profilé constitué par le matériau de l'invention;

- les figures 2 et 3 représentent des variantes de vue en coupe partielle de deux éléments associés au moyen d'un profilé comportant au moins le matériau de l'invention.

La figure 1 est une vue en coupe fragmentaire d'un vitrage 1 associé à un élément porteur 2 telle qu'une carrosserie de véhicule automobile. Le vitrage constitué d'au moins un substrat verrier, est fixé à la carrosserie à l'aide d'un profilé 3 constitué par le matériau de l'invention à propriétés d'amortissement acoustique et de collage.

Par conséquent, le matériau utilisé pour le profilé 3 associé et intercalé entre deux éléments 1 et 2 que sont, pris ici à titre d'exemple, respectivement la carrosserie et le vitrage, joue, outre son rôle d'amortissement de vibrations selon l'invention, le rôle de dispositif de fixation des deux éléments en assurant une fonction d'étanchéité pour préserver l'habitacle du véhicule des agressions environnementales telles que les poussières, l'humidité, l'eau.

Toutefois, le matériau utilisé pour sa fonction de collage peut ne pas être solidaire directement des éléments entre lesquels il joue son rôle quant à l'amortissement acoustique, mais être associé à au moins un matériau, dit dans la suite de la description matériau de solidarisation, qui joue en tant que tel un rôle de solidarisation avec le ou lesdits éléments (figures 2 et 3). Le matériau de l'invention aura de toute manière un rôle de collage avec le matériau de solidarisation qui pourra d'ailleurs être constitué par le matériau amortissant et de collage de l'invention.

Le matériau de l'invention présente deux températures de transition vitreuse, une température ambiante comprise entre -10°C et +40°C pour laquelle le matériau remplit son rôle amortissant et une température plus basse comprise entre -60°C et -10°C pour laquelle la fonction de collage est maintenue, c'est-à-dire une température à laquelle il n'y a pas risque de rupture d'adhésion avec l'élément avec lequel est associé le matériau.

On rappelle que la température de transition vitreuse correspond à la température pour laquelle le facteur de perte $\tan\delta$ est maximum.

On rappelle que le facteur de perte $\tan\delta$ s'écrit de la manière suivante :

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

avec E' , la rigidité du matériau et E'' , le pouvoir de dissipation, c'est-à-dire la transformation de l'énergie de déformation du matériau en énergie calorifique dans le matériau.

On définit dans l'invention le rôle amortissant du matériau par la valeur que
5 doit présenter le facteur de perte $\tan\delta$ du matériau qui est supérieure à 0,25.

On attribue également selon l'invention la qualité de tenue du collage à basse température lorsque la rigidité ou module d'Young E' du matériau est inférieure ou égale à 2000 MPa pour une fréquence comprise entre 50 et 500 Hz.

Les mesures de $\tan\delta$ et E' sont estimées à partir d'un viscoanalyseur,
10 appareil bien connu des hommes du métier que sont le polymériste et l'acousticien. Le viscoanalyseur mesure le module d'Young E' et le pouvoir de dissipation E'' , ce qui permet d'obtenir la valeur du module d'Young E' et d'obtenir par calcul du rapport E''/E' , le facteur de perte $\tan\delta$.

Le visco-analyseur est par exemple celui commercialisé sous la marque
15 METRAVIB. Les conditions de mesures sont énoncées ci-après :

- sollicitation sinusoïdale,
- éprouvette pour le matériau constituée d'un parallélépipède rectangle de dimensions telles qu'elles rentrent dans les plages définies par le constructeur du viscoanalyseur, par exemple:

20 * épaisseur $e = 3$ mm

 * largeur $L = 5$ mm

 * hauteur = 10 mm

- amplitude dynamique : $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ m autour de la position de repos,

- domaine de fréquence : 5 à 400 Hz

25 - domaine de température : - 60 à + 60°C.

Le matériau de l'invention peut comporter un mélange d'au moins un polychlorure de vinyle plastifié ou non et/ou d'au moins un polyuréthane mono ou bicomposants qui sont modifiés ou non par un élastomère tel que des polyoléfinés, de l'EPDM (éthylène-propylène-diène), ou du caoutchouc,
30 notamment du caoutchouc butyle, ou nitrile, ou encore styrène-butadiène, et éventuellement au moins un catalyseur.

En particulier, il s'agit d'un mélange :

a) d'au moins un composant choisi parmi :

- des polyuréthanes mono ou bi composant basés sur des polyether polyol de type polypropylène glycol, polyéthylène oxyde (PEO) ou poly THF, ou basés sur du polybutadiène polyol, ou encore basés sur du polycaprolactonepolyol,
 - 5 - des polyuréthanes avec des terminaisons méthoxy ou éthoxy silane, par exemple du SPUR polymer SP XT 53 et SP XT 55 commercialisés par la société Hanse Chemie,
 - des polyethers polyols type polypropyleneoxide modifiés silane (SMP);
- 10 b) et au moins un composant choisi parmi :
- PVC plastifié, polyesterpolyol amorphe, polyesterpolyol avec des terminaisons méthoxy ou éthoxy silane, prépolymère polyuréthane monocomposant, polyuréthane bi-composant.
- A noter que l'avantage d'un prépolymère à terminaisons méthoxy ou éthoxy
- 15 silane, de préférence méthoxy silane, est qu'il durcit à l'humidité sans mousser. Ces compositions de polyuréthane peuvent être modifiées par un élastomère notamment du caoutchouc nitrile, ou du SBR, ou du butyle, ou bien par un élastomère thermoplastique ou encore par un polymère présentant une certaine flexibilité non réticulable tel que des polyoléfines ou du PVC plastifié.
- 20 Parmi les compositions de prépolymère polyuréthane monocomposants réticulant avec l'humidité et/ou la température, ils sont obtenus par réaction entre des polyols et des diisocyanates (aliphatiques ou aromatiques) polymériques ou non.
- Les polyols des compositions pourront être des polyetherpolyol de type
- 25 polyethylene, propylene oxide, polytetramethylene oxyde, polycarbonate polyol ou polybutadienepolyol, des polyesterpolyols, amorphes ou cristallins, aromatiques ou aliphatiques, basés sur des dimères d'acide gras, des diacides aromatiques ou aliphatiques, de l'huile de ricin, des allongeurs de chaines de type 1,3 ou 1,4 butane diol, diisopropyl glycol, 2,2-dimethyl-1,3-propane diol, hexanediol, carbitol.
- 30 La masse moléculaire de ces polyols sera définie par leur indice d'hydroxyle (iOH) défini selon la norme ASTM E 222-94 comme le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium équivalent au contenu en hydroxyle de 1 gramme de polyol. La gamme de iOH utilisée est comprise entre 5 et 1500. La fonctionnalité de ces polyols sera comprise entre 2 et 6.

Les isocyanates pourront être aromatiques ou aliphatiques, parmi lesquels des diphenylméthanediiisocyanates (MDI), des toluènediiisocyanates (TDI), des isophoronediiisocyanates (IPDI), de l'hexanediiisocyanate (HDI). La nature des isocyanates est définie également par leur pourcentage NCO qui, selon la norme
5 ASTM D 5155-96, est définie comme la part pondérale de groupes fonctionnels isocyanates (NCO) présente dans le produit. La fonctionnalité des produits est comprise entre 2,1 et 2,7.

Les catalyseurs nécessaires à la réaction entre les polyols et les isocyanates peuvent être des catalyseurs à l'étain tels que le dilauryl de dibutyl
10 étain (DBTDL), l'octoate d'étain. On peut utiliser aussi des catalyseurs au bismuth, ou des catalyseurs basés sur les morpholines tel que le dimorpholinodiéthylether (DMDEE).

Les composants du matériau cités ci-dessus peuvent renfermer en outre des charges organiques ou minérales, telles que du talc, de la silice, du carbonate
15 de calcium, du kaolin, de l'alumine, du tamis moléculaire, du noir de carbone, du graphite, de la silice pyrogénée, des micro-billes de verre, et des charges métalliques telles que de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de titane, de l'alumine, de la magnétite, ou du plomb micronisé. Le taux de charge peut varier entre 0 et 50% en poids de la composition finale.

20 Par ailleurs, pour éviter avantageusement le moussage du prépolymère choisi, on peut ajouter un additif antimoussage qui est un composé basé sur des bis-oxazolidines. Enfin, différents plastifiants peuvent également être avantageusement ajoutés au prépolymère choisi.

Ainsi, le matériau de l'invention peut présenter le mélange préférentiel
25 suivant :

- au moins un polyetherpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 25 et 35, une température de transition Tg inférieure à -50°C, de masse moléculaire comprise entre 3500 et 4500;
- au moins un polyetherpolyol de fonctionnalité comprise entre 2,3 et 4,
30 présentant un indice iOH compris entre 25 et 800, une température de transition Tg inférieure à -50°C;
- au moins un polyesterpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 20 et 40, une température de transition Tg comprise entre -40 et -20°C;

- au moins un polyesterpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 30 et 90, une température de transition Tg comprise entre 0 et 30°C et un point de ramollissement compris entre 50 et 70°C;

5 - au moins un isocyanate de fonctionnalité comprise entre 2,1 et 2,7 de type diphénylméthanediisocyanate (MDI) et un pourcentage de NCO compris entre 11 et 33%;

- au moins un catalyseur;

- éventuellement une charge de type tamis moléculaire;

10 - éventuellement une charge de type craie, kaolin, talc, alumine, noir de carbone, ou graphite.

Le pourcentage de NCO de ce prépolymère polyuréthane est compris entre 0,5 et 2%.

Un exemple de matériau (exemple 1) selon la composition ou mélange décrit ci-dessus est le suivant :

15 Pour un mélange final de 800 g:

- 218 g d'un polyetherpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 25 et 35, une température de transition Tg inférieure à -50°C, de masse moléculaire comprise entre 3500 et 4500 (par exemple du Lupranol 2043TM commercialisé par la société BASF)

20

- 96 g d'un isocyanate de type MDI ,de % NCO égal à 11,9%

- 16 g de noir de carbone;

- 1,5 g de DMDLS comme catalyseur commercialisé par HUNTSMAN, ou de PC CAT DMDEE commercialisé par la société NITROIL.

25

L'ensemble des composants ci-dessus est mélangé pour constituer un premier pré-mélange. La réaction se déroule durant une heure, puis 16 g de silice pyrogénée (par exemple AEROSIL 200TM commercialisé par la société DEGUSSA) sont dispersés durant 5 min.

30 Un second pré-mélange est réalisé à partir de:

- 167g d'un polyester polyol A, liquide et amorphe commercialisé par exemple par DEGUSSA d'indice iOH compris entre 27 et 34, de masse moléculaire égale à 3500, de fonctionnalité égale à deux et de température de transition Tg égale à -30°C;

- 73 g d'un polyester polyol B liquide et amorphe commercialisé par exemple par DEGUSSA d'indice iOH compris entre 27 et 34, de masse moléculaire égale à 3500, de fonctionnalité égale à deux, et de température de transition Tg égale respectivement à +20°C;

- 5 - 83 g d'un isocyanate de type MDI ,de % NCO égal à 11,9%.

Ce second pré-mélange est alors ajouté au premier pré-mélange. La réaction se déroule durant une heure supplémentaire, puis 40 g de tamis moléculaire sont alors dispersé durant 5 min et le produit fini constituant le matériau de l'invention est alors conditionné dans un emballage étanche. Le %

10 NCO du produit fini est entre 1,8 et 2,2%.

Les valeurs du module d'Young et du facteur de perte pour cet exemple 1 sont les suivantes à 120 Hz et 20°C : E'=22 MPa et tanδ=0,75. Et la valeur du module d'Young à la température de -40°C est de 900 MPa.

Un autre exemple (exemple 2) est le suivant :

- 15 Pour un mélange final de 800 g

- 107 g d'un polyetherpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant d'indice iOH compris entre 25 et 35, une température de transition Tg inférieure à -50°C, de masse moléculaire comprise entre 3500 et 4500,

- 20 - 107g d'un polyetherpolyol de fonctionnalité comprise entre 2,3 et 4, présentant un indice iOH compris entre 25 et 800, une température de transition Tg inférieure à -50°C, par exemple du Lupranol 2090™ commercialisé par la société BASF,

- 96 g d'un isocyanate de type MDI, de % NCO égal à 11,9% (par exemple du MP 130commercialisé par la société BASF) ,

- 25 - 16 g de noir de carbone,

- 1,5 g de DMDLS comme catalyseur commercialisé par la société HUNTSMAN, ou de PC CAT DMDEE commercialisé par la société NITROIL.

- 30 L'ensemble des composants ci-dessus est mélangé pour constituer un premier pré-mélange. La réaction se déroule durant une heure , puis 16 g de silice pyrogénée (par exemple AEROSIL 200 commercialisé par la société DEGUSSA) sont dispersés durant 5 min.

Un second pré-mélange est réalisé à partir de:

- 323g d' un copolyester polyol d'indice iOH compris entre 27 et 34, de masse moléculaire égale à 3500 et de nombre acide maximum égal à deux , de fonctionnalité égale à deux et de Tg égale à -30°C ; il s'agit par exemple d'un copolyester polyol commercialisé chez DEGUSSA et basé sur une réaction entre
5 de l'éthylène glycol, du diéthylèneglycol, du néopentylglycol d'une part et de l'acide adipique et téréphtalique d'autre part,

- 121 g d'un isocyanate de type MDI, de % NCO égal à 11,9%.

Ce second pré-mélange est alors ajouté au premier pré-mélange. La réaction se déroule durant une heure supplémentaire, puis 40 g de tamis
10 moléculaire sont alors dispersés durant 5 min et le produit fini est conditionné dans un emballage étanche. Le % NCO du produit fini est entre 1,5 et 1,8%.

Les valeurs du module d'Young et du facteur de perte pour le matériau amortissant sont les suivantes à 120 Hz et 20°C : $E'=17\text{ MPa}$ et $\tan\delta=0,42$. Et la valeur du module d'Young E' à la température de -40°C est de 700 MPa.

15 Le matériau de l'invention présentant ainsi deux températures de transition, dont par conséquent une température de transition vitreuse à basse température comprise entre -60°C et -10°C avec le module d'Young E' inférieure ou égal à 2000 MPa, permet de réaliser un maintien du collage avec l'élément auquel le matériau est associé à des températures comprises entre -60°C et -10°C .

20 Le tableau ci-après illustre des exemples de compositions de matériaux de l'invention pour lesquels le module d'Young est inférieure à 2000 MPa à la température de -40°C (mesures effectuées à la fréquence de 120 Hz) et assure effectivement un rôle amortissant à une température comprise entre -10°C et $+40^{\circ}\text{C}$ en présentant un facteur de perte $\tan\delta$ supérieur à 0,25.

25 On note aussi que pour une utilisation du matériau en tant que matériau amortissant, il conviendra de considérer le facteur de perte $\tan\delta$ à la température à laquelle le matériau sera utilisé. Ainsi, le premier exemple de matériau du tableau ci-dessous présentant un facteur de perte $\tan\delta$ égal à 0,15 à -40°C et égal à 0,8 à -10°C ne conviendra pas si l'on veut l'utiliser à -40°C mais sera très
30 satisfaisant à un température de -10°C .

	E' (Mpa) (-40°C)	tanδ maximum entre -10°C et +40°C	tanδ maximum À -40°C
Mélange de deux composants selon une part pondérale 40/60			
Polyuréthane monocomposant à base d'un polyetherpolyol / Polyuréthane monocomposant à base d'un polyesterpolyol	500	0,8 à -10°C	0,15
Polyuréthane monocomposant à base d'un polyetherpolyol / PVC plastifié à 50 % par du di iso decyl phthalate et de facteur K=73	9	0,33 à 0°C	0,75
Polyuréthane monocomposant à base d'un polyetherpolyol / PVC plastifié à 100 % par du di iso decyl phthalate et de facteur K=73	15	0,42 à 0°C	0,65
Polyuréthane monocomposant à base d'un polyetherpolyol avec des terminaisons silane Polyesterpolyol amorphe	160	0,85 à +40°C	0,5
Polyuréthane monocomposant à base d'un polyetherpolyol avec des terminaisons silane Polyuréthane monocomposant à base d'un polyesterpolyol	50	0,45 à +10°C	0,62

En outre, il peut être avantageux que le matériau de l'invention puisse à une température supérieure à la température ambiante, c'est-à-dire à une température comprise entre + 30° et +100°C, éviter une rupture cohésive avec l'élément auquel est associé le matériau, le matériau devant présenter alors une

5 rigidité E' comprise entre 1 et 200 MPa.

Des tests d'adhésion comparatifs ont été faits entre des matériaux selon l'invention présentant deux températures de transition dont par conséquent une température à basse température et des matériaux présentant une seule température de transition à température ambiante ayant la propriété

10 d'amortissement acoustique.

La propriété d'adhésion du matériau réticulé à différentes températures et sur différents supports sont effectués par l'intermédiaire de tests de pelage à 90° sur banc de traction. Pour plus de détails sur la nature des tests, on se référera aux préconisations D511709/C de la société RENAULT pour le collage de mastic

15 sur des vitres fixes.

Des bandes de 1 cm de large, 4 mm d'épaisseur et 15 cm de long du matériau sont appliquées sur les supports considérés et ces bandes sont abandonnées à réticulation pendant sept jours dans une atmosphère contrôlée (23°C, 50% en taux d'humidité).

Le pelage s'effectue alors à 90° perpendiculairement au support à la vitesse de 100 mm/min. Le type de rupture (adhésive ou cohésive) ainsi que la valeur de pelage en N/cm linéaire sont relevés. Cette valeur de pelage correspond à la force pour laquelle le matériau commence à se décoller du support pour la rupture adhésive, et la force pour laquelle le matériau se rompt pour la rupture

20 cohésive.

Les valeurs données dans le tableau ci-dessous sont réalisées à partir de substrats verriers sur lesquels sont collés des échantillons de matériaux de l'invention et les matériaux des exemples comparatifs. Les tests de pelage sont effectués à -35°C et à +25°C. Les mesures du module d'Young E' sont effectuées

25 à la fréquence de 120 Hz.

Les exemples 1 et 2 (ex1 et ex2) correspondent aux matériaux des exemples 1 et 2 décrits plus haut.

Les exemples comparatifs 3, 4 (ex3 et ex4) correspondent à des matériaux amortissants à température comprise entre -10°C et +40°C mais présentant

qu'une seule température de transition vitreuse et dans la plage -10°C - $+40^{\circ}\text{C}$.

L'exemple comparatif 5 (ex5) correspond à un matériau de collage non amortissant à température comprise entre -10°C et $+40^{\circ}\text{C}$, tel que du mastic de collage polyuréthane (Gurit Betaseal 1815 commercialisé par la société Dow

5 Automotive).

Echantillon	Pelage (N/cm) à -35°C / Mode de rupture (adhésif ou cohésif)	Pelage (N/cm) à $+25^{\circ}\text{C}$ / Mode de rupture (adhésif ou cohésif)	Modulus Young E' (Mpa) (-40°C)	tan δ maximum à une température de transition vitreuse comprise entre -10°C et $+40^{\circ}\text{C}$	tan δ maximum à une température de transition vitreuse comprise entre -60°C et -10°C
ex1	50 / cohésif	60 / cohésif	900	0,75 à 0°C	0,38 à -42°C
ex2	65 / cohésif	80 / cohésif	700	0,72 à 11°C	0,42 à -38°C
ex3	0 / adhésif	45 / cohésif	3000	1,35 à 15°C	
ex4	0 / adhésif	35 / cohésif	2600	1,11 à 7°C	
ex5	62 / cohésif	70 / cohésif	350		0,85 à -38°C

On voit que les échantillons ex3 et ex4 présentant une seule température de transition vitreuse sont, bien qu'amortissants selon la caractéristique tan δ supérieur à 0,25, beaucoup trop rigides à basse température (E' supérieur à 2000 MPa à -40°C) et ne résistent donc pas au test de pelage (valeur de 0 N/cm à -35°C).

L'échantillon ex5 à une seule température de transition vitreuse résiste au test de pelage à basse température (-35°C) en présentant donc une rigidité adéquate (350 MPa), et résiste également à température ambiante ($+25^{\circ}\text{C}$) mais il n'est pas du tout amortissant à une température d'utilisation à température ambiante de l'ordre de 20°C (le facteur de perte tan δ mesuré à 20°C étant égal à 0,2).

Alors que les échantillons ex1 et ex2 ayant deux températures de transition vitreuse et présentent une rigidité appropriée inférieure à 2000 MPa ont réussi les tests de pelage aussi bien à basse température (-35°C) qu'à température ambiante ($+25^{\circ}\text{C}$) et sont amortissants à une température d'utilisation de -40°C

environ ou à une température autour de 0 ou 10°C. Les températures données ici correspondent aux valeurs de $\tan\delta$ pour lesquelles $\tan\delta$ est maximum, mais il suffit qu'aux autres températures désirées d'utilisation, $\tan\delta$ soit supérieur à 0,25 pour que le matériau présente sa propriété d'amortissement acoustique.

5 D'une manière générale, l'application du profilé 3 entre les éléments 1 et 2 se fait de la manière suivante : le profilé 3 constitué par le matériau de l'invention est déposé sur l'élément 1 par une technique d'application que nous décrivons plus loin. Le profilé est alors collé sur l'élément 1.

10 Le second élément 2 est ensuite soit directement appliqué sur le profilé 3 et est rendu solidaire par collage en établissant une pression contre l'élément 2. Ou bien, le profilé 3 est réticulé et seulement ensuite est appliqué l'élément 2 par une solidarisation via un matériau supplémentaire de solidarisation 4 qui peut d'ailleurs être le matériau amortissant et de collage de l'invention (figure 2).

15 Il est également possible d'envisager une autre application, par exemple de solidariser le matériau amortissant de l'invention sur chacune de ses faces opposées avec respectivement l'élément 1 et l'élément 2 au moyen de deux matériaux supplémentaires 4 de solidarisation (figure 3).

20 La réticulation du matériau peut se faire de différentes manières selon la composition dudit matériau, à température ambiante par exemple, ou à haute température à l'aide d'une source d'énergie de type infra-rouge, ultra-violet, haute fréquence, micro-onde ou encore induction.

L'application du matériau contre au moins l'un des éléments à associer peut se faire par des techniques différentes façons : l'extrusion, le surmoulage (encapsulation), le transfert à partir d'un moulage, le moulage par injection.

25 La technique par extrusion garantit une géométrie constante au profilé. Le matériau amortissant selon l'invention doit présenter des viscosités comprises entre 100 et 500 Pa.s à 80°C, les matériaux figeant en dessous de 50°C. Les matériaux auront donc un greenstrength et une thixotropie suffisante pour conserver leur géométrie après extrusion.

30 La technique par surmoulage du matériau sur l'un des éléments permet avantageusement de lui donner toutes les formes souhaitées et ainsi optimiser la performance acoustique en garantissant les dimensions du profilé en tout point du vitrage car il peut être nécessaire que la largeur et l'épaisseur du profilé ne

soient pas uniformes sur la totalité du pourtour de l'élément auquel il est associé pour les besoins de la performance acoustique. La viscosité des matériaux utilisés ne devra pas dépasser une certaine limite et la prise d'un produit bi-composant devra être rapide.

5 Concernant le procédé de transfert à partir d'un moulage, on se référera pour plus de détails à la demande de brevet français FR 01/15039. Ainsi, le matériau est moulé et transféré sur un des éléments pour conserver les avantages du moulage et diminuer les coûts de réalisation des moules. Cette technique combine les avantages de l'extrusion et du surmoulage car elle permet
10 de créer plusieurs strates de matériaux si besoin. Comme pour l'extrusion, un greenstrength et une viscosité minimale des matériaux sont requises pour les matériaux monocomposants réticulant à l'humidité. Le temps de prise pourra être rapide si des systèmes de type monocomposant et réticulant avec la température sont employés. Les systèmes bi-composants sont quant à eux à prise rapide.

15 Concernant le moulage par injection, on place l'élément auquel il convient d'associer le matériau dans un moule comportant une cavité correspondant aux formes du profilé que l'on veut réaliser et l'on injecte dans le moule la matière de moulage constituée par le matériau amortissant à l'état fondu.

 On rappelle que le matériau de l'invention est constitué d'un mélange par
20 exemple d'au moins deux pré-polymères polyuréthanes mono-composants. Le mélange peut être réalisé comme nous l'avons décrit pour les exemples 1 et 2; dans ce cas, l'application du matériau par extrusion par exemple se fera à l'aide d'une seule buse.

 Cependant, en variante, le mélange peut être réalisé lors de l'application
25 par exemple par extrusion; les deux pré-polymères seront mélangés dans une tête de mélange juste avant l'extrusion sur l'élément sur lequel est appliqué le matériau. Dans une autre variante encore, le mélange de polyols pourrait réagir avec le ou les isocyanates dans une tête de mélange de machine appropriée à la chimie des polyuréthanes bi-composants, et cela juste avant l'extrusion sur
30 l'élément sur lequel est appliqué le matériau.

 Il est également possible de mousser physiquement le matériau juste avant son extrusion pour application sur l'élément, par injection de gaz tel que de l'azote sous haute pression, soit dans la tête de mélange, soit dans un mélangeur

adéquat tel que commercialisé par la société SEVA sous la dénomination SEVAFOAM.

Il a été décrit à titre d'exemple l'application du matériau sous forme d'un profilé. Ce matériau peut être avantageusement modifié chimiquement pour le
5 délivrer sous forme d'une couche mince possédant un pouvoir adhésif permanent, cette couche étant revêtue sur deux faces opposées destinées au collage d'un film protecteur qu'il est possible d'enlever avant l'application de la couche contre un élément sur lequel le matériau doit être appliqué. La modification chimique est
réalisée par une réaction entre les isocyanates terminaux des pré-polymères et
10 des monol.

Le profilé de l'invention à propriété d'amortissement acoustique a été décrit à titre d'exemple pour être intercalé entre deux éléments 1 et 2 tels qu'un substrat verrier et une carrosserie de véhicule automobile en vue de les fixer l'un à l'autre, et donc pour une association verre-métal. D'autres applications peuvent être
15 envisagées pour l'utilisation du profilé d'amortissement acoustique de l'invention, par exemple pour des associations métal-métal, verre-verre, métal-plastique, verre-plastique, plastique-plastique. On entend par plastique, des matériaux plastiques tels que de l'époxy, du polyester, du polycarbonate, du polyméthylméthacrylate (PMMA), de l'acrylonitrile butadiène styrène ou des
20 matériaux composites à base de matière plastique telle que du polypropylène (PP) et de fibres de renforcement telles que des fibres de verre ou des fibres de bois.

Pour une association métal-métal, il s'agit par exemple de pièces métalliques collées sur la carrosserie d'un véhicule. Ainsi, les éléments
25 mécaniques d'ouverture des portes et des fenêtres qui sont habituellement fixés au moyen de boulons, peuvent plutôt être fixés par collage au moyen d'un profilé amortissant de l'invention pour atténuer le rayonnement des bruits vers l'intérieur de l'habitacle du véhicule.

Pour une association verre-plastique, il s'agit par exemple de la fixation
30 d'une lunette arrière de véhicule.

Pour une association plastique-plastique ou plastique-métal, il s'agit par exemple du collage de différents éléments constituant le hayon d'un véhicule automobile, ou encore de l'assemblage par collage d'un toit à base de mousse

polyuréthane renforcée avec des fibres de verre sur le corps métallique du véhicule.

REVENDICATIONS

1. Matériau amortissant présentant un unique constituant, ayant un facteur de perte $\tan\delta$ au moins égal à 0,25 et présentant deux températures de transition vitreuse dont au moins une température est sensiblement proche de la température d'utilisation du matériau.
2. Matériau amortissant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une rigidité E' inférieure ou égale à 2000 MPa pour une fréquence comprise entre 50 et 500 Hz, de préférence inférieure à 1000 MPa à une température comprise entre -60°C et -10°C .
3. Matériau amortissant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente une température de transition vitreuse entre -60°C et -10°C et une température de transition vitreuse entre -10°C et $+40^{\circ}\text{C}$.
4. Matériau amortissant selon l'une quelconques des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente à une température comprise entre $+30^{\circ}\text{C}$ et $+100^{\circ}\text{C}$ une rigidité E' comprise entre 1 et 200 MPa.
5. Matériau amortissant selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte
 - a) au moins un composant choisi parmi :
 - des polyuréthanes mono ou bi composant basés sur des polyether polyol de type polypropylène glycol, polyéthylène oxyde (PEO) ou poly THF, ou basées sur du polybutadiène polyol, ou encore basés sur du polycaprolactonepolyol,
 - des polyuréthanes avec des terminaisons méthoxy ou éthoxy silane,
 - des polyethers polyols type polypropyleneoxide modifiés silane;
 - b) et au moins un composant choisi parmi :

PVC plastifié, polyesterpolyol amorphe, polyesterpolyol avec des terminaisons méthoxy ou éthoxy silane, prépolymère polyuréthane monocomposant, polyuréthane bi-composant.
6. Matériau amortissant selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte un mélange d'au moins deux prépolymères, chacun à base de

polyetherpolyol et/ou de polyesterpolyol, et avec des terminaisons isocyanates ou méthoxy ou éthoxy silane.

7. Matériau amortissant selon la revendication 6 , caractérisé en ce qu'il présente le mélange suivant, le pourcentage de NCO étant compris entre 0,5 et 2% :

- au moins un polyetherpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 25 et 35, une température de transition Tg inférieure à -50°C, de masse moléculaire comprise entre 3500 et 4500;

- au moins un polyetherpolyol de fonctionnalité comprise entre 2,3 et 4, présentant un indice iOH compris entre 25 et 800, une température de transition Tg inférieure à -50°C;

- au moins un polyesterpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 20 et 40, une température de transition Tg comprise entre -40 et -20°C;

- au moins un polyesterpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 30 et 90, une température de transition Tg comprise entre 0 et 30°C et un point de ramollissement compris entre 50 et 70°C;

- au moins un isocyanate de fonctionnalité comprise entre 2,1 et 2,7 de type diphénylméthanediiisocyanate (MDI) et un pourcentage de NCO compris entre 11 et 33%;

- au moins un catalyseur;

- éventuellement une charge de type tamis moléculaire;

- éventuellement une charge de type craie, kaolin, talc, alumine, noir de carbone, ou graphite.

8. Matériau amortissant selon la revendication 7 , caractérisé en ce qu'il comporte, le % NCO étant entre 1,8 et 2,2% :

- entre 180 et 220 g d'un polyetherpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant un indice iOH compris entre 25 et 35, une température de transition Tg inférieure à -50°C, de masse moléculaire comprise entre 3500 et 4500

- entre 75 et 115 g d'un isocyanate de type MDI ,de % NCO égal à 11,9%

- entre 5 et 30 g de noir de carbone;

- entre 0,5 et 3 g de catalyseur
- entre 10 et 30 g de silice pyrogénée
- entre 135 et 180g d'un polyester polyol A, liquide et amorphe d'indice iOH compris entre 27 et 34, de masse moléculaire égale à 3500, de fonctionnalité égale à deux et de température de transition Tg égale à -30°C ;
- entre 35 et 85g d'un polyester polyol B liquide et amorphe d'indice iOH compris entre 27 et 34, de masse moléculaire égale à 3500, de fonctionnalité égale à deux, et de température de transition Tg égale respectivement à $+20^{\circ}\text{C}$;
- entre 55 et 110 g d'un isocyanate de type MDI ,de % NCO égal à 11,9%,
- entre 20 et 80 g de tamis moléculaire.

9. Matériau amortissant selon la revendication 7 , caractérisé en ce qu'il comporte, le % NCO étant entre 1,5 et 1,8% :

- entre 70 et 130 g d'un polyetherpolyol de fonctionnalité égale à deux, présentant d'indice iOH compris entre 25 et 35, une température de transition Tg inférieure à -50°C , de masse moléculaire comprise entre 3500 et 4500 .
- entre 70 et 130g d'un polyetherpolyol de fonctionnalité comprise entre 2,3 et 4, présentant un indice iOH compris entre 25 et 800, une température de transition Tg inférieure à -50°C ,
- entre 80 et 110 g d'un isocyanate de type MDI, de % NCO égal à 11,9%,
- entre 5 et 30 g de noir de carbone,
- entre 0,5 et 3 g de catalyseur ,
- entre 10 et 30 g de silice pyrogénée
- entre 250 et 350 g d' un copolyester polyol d'indice iOH compris entre 27 et 34, de masse moléculaire égale à 3500 et de nombre acide maximum égal à deux , de fonctionnalité égale à deux et de Tg égale à -30°C ,
- entre 100 et 140 g d'un isocyanate de type MDI, de % NCO égal à 11,9%.
- entre 20 et 60 g de tamis moléculaire.

10. Matériau amortissant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est utilisé en tant qu'au moins un matériau constitutif d'un profilé.

11. Matériau amortissant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le profilé présente une raideur linéique équivalent K'_{eq} au moins égale à 25 MPa et un facteur de perte équivalent $\tan\delta_{eq}$ au moins égal à 0,25 à la température d'utilisation.
- 5 12. Matériau amortissant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une couche possédant un pouvoir adhésif permanent par une modification chimique du matériau réalisée par une réaction entre les isocyanates terminaux des pré-polymères et des monol, ses deux faces opposées destinées au collage étant revêtus de films de protection.
- 10 13. Matériau amortissant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est destiné à être associé à au moins un élément selon une technique d'extrusion, d'encapsulation, de transfert à partir d'un moulage, ou de moulage par injection.
- 15 14. Matériau amortissant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est destiné à être intercalé entre deux éléments (1, 2) du type verre-métal, métal-métal, verre-verre, métal-plastique, verre-plastique, ou plastique-plastique.
- 20 15. Matériau amortissant selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est utilisé également en tant que matériau de collage avec au moins l'un des éléments.
16. Matériau amortissant selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il est intercalé entre un substrat verrier et un élément métallique de façon à être utilisé pour fixer le substrat à l'élément métallique.
- 25 17. Matériau amortissant selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour fixer un vitrage à la carrosserie d'un véhicule automobile.
18. Matériau amortissant selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'un matériau supplémentaire de solidarisation assure le collage du matériau amortissant et de l'élément auquel il est destiné à être associé.
- 30 19. Matériau amortissant selon la revendication 18, caractérisé en ce que le matériau supplémentaire de solidarisation est un matériau amortissant selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

1/1

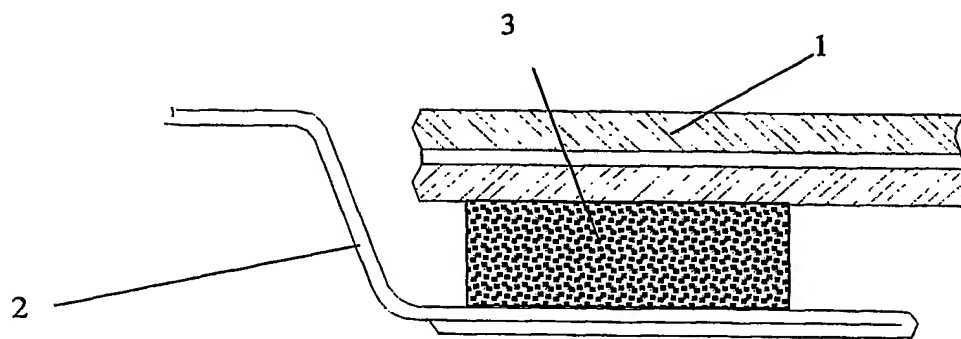


FIG. 1

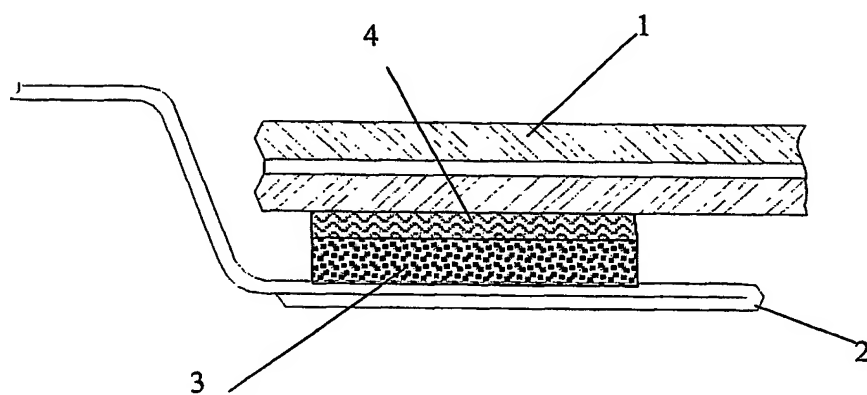


FIG. 2

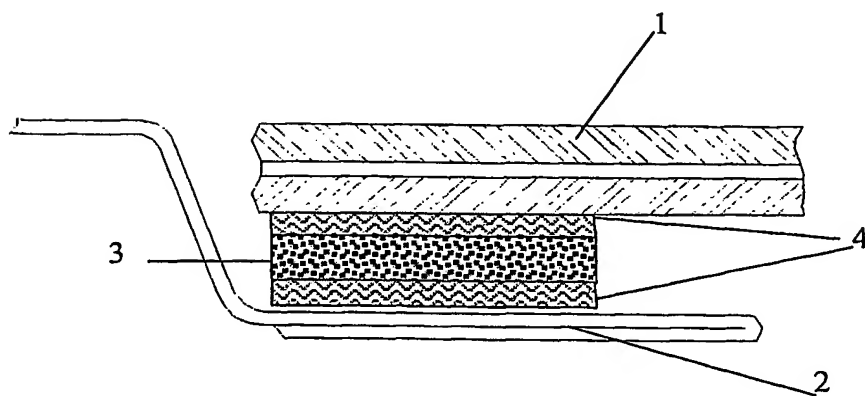


FIG. 3